

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-221880

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
B 3 2 B 27/00	1 0 1	B 3 2 B 27/00	1 0 1
B 0 5 D 5/00		B 0 5 D 5/00	B
			K
7/24	3 0 1	7/24	3 0 1 T
C 0 8 F 2/48		C 0 8 F 2/48	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平10-307140	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目 6 番41号
(22) 出願日	平成10年(1998)10月28日	(71) 出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の 1
(31) 優先権主張番号	特願平9-295613	(71) 出願人	000241485 豊田通商株式会社 愛知県名古屋市中村区名駅 4 丁目 7 番23号
(32) 優先日	平 9 (1997)10月28日	(74) 代理人	弁理士 若林 忠 (外 4 名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 傾斜組成硬化被膜層が形成された被覆物品及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐摩耗性、耐擦傷性、耐熱性、耐薬品性、耐久性、耐候性及び基材との密着性に優れた硬化被膜を形成した耐摩耗性被覆物品を提供する。

【解決手段】 (A) オルガノアルコキシシランの有機構造層と特定の金属を中心とする無機結晶構造とが互いに共有結合により層状に結合されたハイブリッド層状高分子材料構造体5-95部、及び(B) (メタ) アクリロイルオキシ基を有する化合物95-5部を含む組成物の硬化被膜層を有し、層中の(A)成分と(B)成分との組成比が基材面側と大気側との間で連続的又は層状に変化している傾斜組成硬化被膜層である被覆物品；及び、加熱処理により傾斜組成を形成する被覆物品の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の表面上に、(A)分子内にアルコキシ基と有機基とを有するオルガノアルコキシシランのアルコキシ基の加水分解・脱水縮合により形成された有機構造層と、Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zr、Ca、Y、Ga、In、Tl、Sb、Rh、Ru、Pd、Sn、Zn、Pb及びCeから成る群より選ばれる少なくとも1種の金属を中心とする無機結晶構造とが互いに共有結合により層状に結合されているハイブリッド層状高分子材料構造体5～95重量部、及び(B)分子内に少なくとも1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物95～5重量部を含んで成る被覆材組成物の硬化被膜層を有し、

かつ前記硬化被膜層は、層中の(A)成分と(B)成分との組成比が前記基材面側と大気側との間で連続的又は層状に変化している傾斜組成硬化被膜層であることを特徴とする被覆物品。

【請求項2】 ハイブリッド層状高分子材料構造体

(A)が、(a-i)分子内にアルコキシ基と、ラジカル重合可能な官能基を含む有機基とを有するオルガノアルコキシシラン10～99重量部、(a-ii) Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zr、Ca、Y、Ga、In、Tl、Sb、Rh、Ru、Pd、Sn、Zn、Pb及びCeから成る群より選ばれる少なくとも1種の金属の無機塩、有機塩、又はアルコキシド1～80重量部、(a-iii)分子内にアルコキシ基を有し、ラジカル重合可能な官能基を有しないアルコキシシラン0～70重量部[(a-i)～(a-iii)成分の合計量を100重量部とする。]、及び、(a-iv) 極性溶媒0～2000重量部の存在下における反応により得られた構造体である請求項1記載の被覆物品。

【請求項3】 硬化被覆層は、被覆材組成物を基材表面温度が30～150℃となるように加熱して形成した層である請求項1記載の被覆物品。

【請求項4】 硬化被覆層は、被覆材組成物を基材表面温度が50～150℃となるように加熱して形成した層である請求項1記載の被覆物品。

【請求項5】 基材の表面上に、(A)分子内にアルコキシ基と有機基とを有するオルガノアルコキシシランのアルコキシ基の加水分解・脱水縮合により形成された有機構造層と、Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zr、Ca、Y、Ga、In、Tl、Sb、Rh、Ru、Pd、Sn、Zn、Pb及びCeから成る群より選ばれる少なくとも1種の金属を中心とする無機結晶構造とが互いに共有結合により層状に結合されているハイブリッド層状高分子材料構造体5～95重量部、(B)分子内に少なくとも1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物95～5重量部[(A)成分及び(B)成分の合計量を100重量部とする。]、及び(C)活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤

0.1～10重量部を含んで成る被覆材組成物を塗布する工程と、

前記被覆材組成物の塗布膜に加熱処理を施すことにより、該塗布膜中の(A)成分と(B)成分との組成比を前記基材面側と大気側との間で連続的又は層状に変化させる工程と、

前記加熱処理後の塗布膜に活性エネルギー線を照射することにより、層中の(A)成分と(B)成分との組成比が前記基材面側と大気側との間で連続的又は層状に変化している傾斜組成硬化被膜層を形成する工程とを有することを特徴とする被覆物品の製造方法。

【請求項6】 ハイブリッド層状高分子材料構造体

(A)が、(a-i)分子内にアルコキシ基と、ラジカル重合可能な官能基を含む有機基とを有するオルガノアルコキシシラン10～99重量部、(a-ii) Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zr、Ca、Y、Ga、In、Tl、Sb、Rh、Ru、Pd、Sn、Zn、Pb及びCeから成る群より選ばれる少なくとも1種の金属の無機塩、有機塩、又はアルコキシド0～70重量部、(a-iii)分子内にアルコキシ基を有し、ラジカル重合可能な官能基を有しないアルコキシシラン0～70重量部[(a-i)～(a-iii)成分の合計量を100重量部とする。]、及び、(a-iv) 極性溶媒0～2000重量部の存在下における反応により得られた構造体である請求項5記載の被覆物品の製造方法。

【請求項7】 被覆材組成物の塗布膜の加熱処理を、30～150℃の範囲で行う請求項5記載の被覆物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基材表面に、耐摩耗性、耐熱性、耐薬品性、耐久性、耐候性及び基材との密着性に優れた硬化被膜を形成した被覆物品、及び、その製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、コート材、成形体などの主成分材料、又はフィラーとして用いられる無機材料は、高硬度、高耐熱性などの特徴を持つが、液相もしくは溶液から迅速に緻密な固相を形成するには加熱焼成を必要とする。また、これらの無機材料は、有機溶媒や有機物相との親和性が良くない。一方、有機材料は、可撓性や常温での迅速な成膜性などの特徴を持つが、硬度や耐熱性が劣る。

【0003】このため、従来より、無機材料と有機材料の特徴を併せ持ち、しかも上記の欠点を改善した無機-有機ハイブリッド材料が開発され、また室温付近の温度で迅速に製造できる有効な製造方法の開発が望まれている。

【0004】例えば、特開平1-108272号公報に

は、無機-有機ハイブリッド塗料が開示されている。この塗料は、エポキシシランの部分加水分解物とカルボニル基含有化合物と非シラン系ベースの脂肪族ポリアミンとの反応生成物からなる耐摩耗性コーティング材料である。しかし、この塗膜中の無機構造は、有機ポリマーに導入された一部分に限られ、しかも室温付近での有機反応による塗膜形成中に無機構造部分が成長したり成膜したりすることがないので、無機材料の特徴を十分に発現させることができず、有機ポリマーに比べて物性等の飛躍的な向上は望めない。

【0005】そこで、本出願人は、少なくともアルコキシ基と有機基とを有するオルガノアルコキシシランのアルコキシ基の加水分解・脱水縮合により形成された4面体構造層と、Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V及びZrからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を中心原子とする8面体構造層からなる結晶性の積層構造体フィラー、分子内に少なくとも1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物、及び活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤からなる被覆材組成物及びそれを用いた耐摩耗性物品の製造方法について出願した(特開平8-12899号公報)。この被覆材組成物によれば、無機部と有機部とが強固な結合をし、堅牢で緻密な固相を形成した重合体被膜を形成でき、かつ無機部と有機部との比率を容易に制御できるという特徴から、優れた耐摩耗性物品を提供できる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した被覆材組成物を用いて表面を被覆した耐摩耗性物品において、耐摩耗性を無機材料と同レベルまでに高め、しかも耐久性、耐候性等を更に向上すべくなされたものである。

【0007】すなわち本発明の目的は、基材の表面上に、無機材料と同等の耐摩耗性を有し、耐擦傷性、耐熱性、耐薬品性、耐久性、耐候性及び基材との密着性に優れた硬化被膜を形成した被覆物品、及び無機部と有機部との比率を容易に制御でき、上述の各特性に優れた被覆物品を容易に製造できる方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、基材の表面上に、特定のハイブリッド層状高分子材料構造体等を用いて高度な耐摩耗性を有する硬化被膜を形成するに際し、被覆材組成物を塗布した後、所定時間加熱処理することによって、ハイブリッド層状高分子材料構造体と有機材料との組成比が基材面側と大気側との間で連続的又は層状に変化している傾斜組成硬化被膜層を形成することにより、耐摩耗性、耐熱性、耐薬品性、耐久性、耐候性等に優れた被覆物品が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明の被覆物品は、基材の表

面上に、(A)分子内にアルコキシ基と有機基とを有するオルガノアルコキシシランのアルコキシ基の加水分解・脱水縮合により形成された有機構造層と、Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zr、Ca、Y、Ga、In、Tl、Sb、Rh、Ru、Pd、Sn、Zn、Pb及びCeから成る群より選ばれる少なくとも1種の金属を中心とする無機結晶構造とが互いに共有結合により層状に結合されているハイブリッド層状高分子材料構造体5~95重量部、及び(B)分子内に少なくとも1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物95~5重量部を含んで成る被覆材組成物の硬化被膜層を有し、かつ前記硬化被膜層は、層中の(A)成分と(B)成分との組成比が前記基材面側と大気側との間で連続的又は層状に変化している傾斜組成硬化被膜層であることを特徴とする被覆物品である。

【0010】また、本発明の被覆物品の製造方法は、基材の表面上に、(A)分子内にアルコキシ基と有機基とを有するオルガノアルコキシシランのアルコキシ基の加水分解・脱水縮合により形成された有機構造層と、Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zr、Ca、Y、Ga、In、Tl、Sb、Rh、Ru、Pd、Sn、Zn、Pb及びCeから成る群より選ばれる少なくとも1種の金属を中心とする無機結晶構造とが互いに共有結合により層状に結合されているハイブリッド層状高分子材料構造体5~95重量部、(B)分子内に少なくとも1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物95~5重量部〔(A)成分及び(B)成分の合計量を100重量部とする。〕、及び(C)活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤0.1~10重量部を含んで成る被覆材組成物を塗布する工程と、前記被覆材組成物の塗布膜に加熱処理を施すことにより、該塗布膜中の(A)成分と(B)成分との組成比を前記基材面側と大気側との間で連続的又は層状に変化させる工程と、前記加熱処理後の塗布膜に活性エネルギー線を照射することにより、層中の(A)成分と(B)成分との組成比が前記基材面側と大気側との間で連続的又は層状に変化している傾斜組成硬化被膜層を形成する工程とを有することを特徴とする被覆物品の製造方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

【0012】〔(A)成分について〕(A)成分は、分子内にアルコキシ基と有機基とを有するオルガノアルコキシシランのアルコキシ基の加水分解・脱水縮合により形成された有機構造層と、Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zr、Ca、Y、Ga、In、Tl、Sb、Rh、Ru、Pd、Sn、Zn、Pb及びCeから成る群より選ばれる少なくとも1種の金属を中心とする無機結晶構造とが互いに共有結合により層状に結合されているハイブリッド層状高分子材料構造体

である。

【0013】この(A)成分は、(a-i)分子内にアルコキシ基と、ラジカル重合可能な官能基を含む有機基とを有するオルガノアルコキシシラン、(a-ii) Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zr、Ca、Y、Ga、In、Tl、Sb、Rh、Ru、Pd、Sn、Zn、Pb及びCeから成る群より選ばれる少なくとも1種の金属の無機塩、有機塩、又はアルコキシド、必要に応じて(a-iii)分子内にアルコキシ基を有し、ラジカル重合可能な官能基を有しないアルコキシシラン、及び、必要に応じて(a-iv)極性溶媒の存在下における反応により得られた構造体であることが好ましい。

【0014】例えば、(a-i)成分、(a-ii)成分、及び必要に応じて(a-iii)成分を、(a-iv)成分である極性溶媒中に溶解又は分散させて、pHを弱アルカリ性に調整する。これにより、金属を中心原子とする無機結晶構造層が先行して成長しつつ、これに追従して(a-i)成分であるオルガノアルコキシシランのケイ素が、アルコキシ基の加水分解後の脱水縮合により無機結晶構造層に結合し、このケイ素を中心に有機構造層が成長するものと推測される。

【0015】なお、(a-iii)成分であるアルコキシシランも、(a-i)成分であるオルガノアルコキシシランと同様にしてハイブリッド層状高分子材料構造体に組み込まれる。したがって、(a-iii)成分であるラジカル重合可能な有機基を有さないアルコキシシランを、(a-i)成分に対して所望の比率で併用することにより、(A)成分であるハイブリッド層状高分子材料構造体中のラジカル重合可能な官能基の割合を調整できる。

【0016】(a-i)成分は、分子内にアルコキシ基と、ラジカル重合可能な官能基を含む有機基とを有するオルガノアルコキシシランである。この(a-i)成分は、ハイブリッド層状高分子材料構造体に有機基を供給するために用いられ、アルコキシ基と有機基と数の比が、アルコキシ基/有機基=3/1の比率から、アルコキシ基/有機基=1/3の比率のものまで用いることができる。

【0017】(a-i)成分の具体例としては、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルジメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、4-ビニルブチルトリメトキシシラン、8-ビニルオクタトリメトキシシラン、3-ビニルオキシプロピル

リメトキシシラン、スチリルシランなどが挙げられる。これらの単量体は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0018】(a-i)成分の使用量は、(a-i)～(a-iii)成分の合計100重量部中、10～99重量部が好ましい。(a-i)成分の使用量を10重量部以上にすれば、(A)成分中にケイ素と共に導入される有機部が多くなり、他の有機相に対する膨潤性と相溶性が良好となる。また、99重量部以下にすれば、無機結晶部を形成する金属原子を相対的に多くでき、(A)成分であるハイブリッド層状高分子材料構造体の形成が容易になる。(a-i)成分の使用量は、さらに30～70重量部が好ましい。

【0019】(a-ii)成分は、Mg、Al、Ni、Co、Cu、Mn、Fe、Li、V、Zr、Ca、Y、Ga、In、Tl、Sb、Rh、Ru、Pd、Sn、Zn、Pb及びCeから成る群より選ばれる少なくとも1種の金属の無機塩、有機塩、又はアルコキシドである。この(a-ii)成分は、(A)成分であるハイブリッド層状高分子材料構造体の無機結晶層の中心原子を供給するために用いられる。

【0020】(a-ii)成分において、金属と塩を形成すべき無機塩、有機塩、アルコキシドの種類は特に限定されない。なお(A)成分の合成する反応過程において、(a-ii)成分中の金属の一部は、有機結合層の中心原子であるケイ素と置換する場合がある。

【0021】(a-ii)成分の使用量は、(a-i)～(a-iii)成分の合計100重量部中、1～80重量部が好ましい。(a-ii)成分の使用量を1重量部以上にすれば、(A)成分であるハイブリッド層状高分子材料構造体の無機結晶部の構造規則性が良好となる。また、80重量部以下にすれば、無機結晶部を構成する金属原子に対して、ケイ素とともに導入される有機部が多くなり、これにより他の有機相に対する膨潤性や相溶性が良好となり、被覆材として塗布することが容易となる。(a-ii)成分の使用量は、さらに10～60重量部が好ましい。

【0022】(a-iii)成分は、分子内にアルコキシ基を有し、ラジカル重合可能な官能基を有しないアルコキシシランである。この(a-iii)成分は、ハイブリッド層状高分子材料構造体中のラジカル重合可能な官能基の含有量を調整するために、必要に応じて(a-i)成分であるオルガノアルコキシシランと併用される。この(a-iii)成分としては、アルコキシ基を1個有するものから、4個有するものまで使用できる。

【0023】なお、(a-iii)成分として、テトラメチルオルソシリケート(テトラメトキシシラン)等のアルコキシ基を4個有するもの、すなわち有機基を有しないものを用いる場合は、これを(a-i)成分に対して所望の比率で併用することにより、ハイブリッド層状高

分子材料構造体中の有機基の割合も調整できる。(a-iii)成分の使用量は、(a-i)～(a-iii)成分の合計100重量部中、0～70重量部が好ましい。

【0024】(a-iii)成分の具体例としては、テトラメチルオルソシリケート、テトラエチルオルソシリケート、メチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0025】(a-iv)成分は、無機系又は有機系の極性溶媒であり、例えば、水、アルコール、アセトン、有機酸、無機酸などの溶媒の1種類、又はこれらの2種類以上の混合溶媒が使用できる。(a-iv)成分の使用量は、(a-i)～(a-iii)成分の合計100重量部に対して、0～2000重量部が好ましい。

【0026】先に述べたように、(A)成分は、例えば(a-i)成分、(a-ii)成分、及び必要に応じて(a-iii)成分を、(a-iv)成分である極性溶媒中に溶解又は分散させて、pHを弱アルカリ性に調整することにより合成できる。すなわち、(a-i)成分、(a-ii)成分、及び(a-iii)成分は、(a-iv)成分である溶媒に必ずしも完全に溶解する必要はなく、ある程度の分散状態であっても足りる。

【0027】ここで、弱アルカリ性のpHは、ハイブリッド層状高分子材料構造体としての結晶化、すなわちゲル化が希望する程度以上の速度で起こり、かつ有機基が損なわれない程度であればよく、原料成分の種類などに応じて適宜決定すればよい。通常はpH8～10程度である。このpH調整は、溶解液又は分散液にアルカリ成分を添加することにより行えばよく、アルカリ成分の種類に制限は無い。

【0028】また、この(A)成分を合成する反応(ゲル化プロセス)は、室温程度の温度でも十分に起こるが、有機基が損なわれない程度のある程度高い温度条件下でゲル化させてもよい。このゲル化プロセスは、原料系の選択や反応条件次第で直ちに完了する場合もあり、ある程度(例えば1～2日間程度)のエージングを要する場合もある。得られた結晶状のハイブリッド層状高分子材料構造体は、一旦溶媒を排除して乾燥粉末として回収してもよく、ゲル状のままで用いてもよい。

【0029】以上の様にして得られる(A)成分としてのハイブリッド層状高分子材料構造体の使用量は、

(A)成分及び(B)成分の合計100重量部中、5～95重量部である。(A)成分の使用量が5重量部未満では、十分な耐摩耗性を有する硬化被膜が得られず、95重量部を越えると、硬化被膜にクラックが生じ易くなり、耐熱性や耐久性が不足する。(A)成分の使用量は、さらに5～70重量部が好ましく、10～60重量部が特に好ましい。

【0030】[(B)成分について](B)成分は、分子内に少なくとも1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物である。この(B)成分は、(A)成分であるハイブリッド層状高分子材料構造体のバインダー成分として用いられ、被膜層の耐久性、耐熱性等を向上させる。

【0031】(B)成分としては、例えば、脂肪族、脂環族又は芳香族のモノ又はポリアルコールのモノ又はポリ(メタ)アクリレートや、脂肪族、脂環族又は芳香族のウレタンポリ(メタ)アクリレート、エポキシポリ(メタ)アクリレート、ポリエステルポリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。なお、本発明において「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート及び/又はメタクリレート」を示す。これらの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、無水フタル酸と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの付加物などのモノ(メタ)アクリレート化合物；

1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(n=2～15)ジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(n=2～15)ジ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコール(n=2～15)ジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-1-ヒドロキシエチル-イソシアヌレートなどのジ(メタ)アクリレート化合物；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリ

トールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの多官能(メタ)アクリレート化合物;ビスフェノールA型ジエポキシと(メタ)アクリル酸とを反応させたエポキシジ(メタ)アクリレート、イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとを反応させたウレタンジ(メタ)アクリレート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとを反応させたウレタンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンとコハク酸及び(メタ)アクリル酸とを反応させたポリエステル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンとコハク酸、エチレングリコール、及び(メタ)アクリル酸とを反応させたポリエステル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの単体は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。なお(B)成分として、架橋反応可能な成分、すなわち分子内に2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物を少なくとも一部に用いることにより、架橋した硬化被膜層を形成することが好ましい。

【0032】(B)成分の使用量は、(A)成分及び(B)成分の合計100重量部中、95〜5重量部である。(B)成分の使用量が5重量部未満では、十分な耐久性及び耐熱性を有する硬化被膜が得られず、95重量部を越えると耐摩耗性が低下する。さらに95〜30重量部が好ましく、90〜40重量部が特に好ましい。

【0033】[(C)成分について](C)成分は、活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤であり、被覆材組成物に添加し、それらを重合硬化させる成分である。一般に、活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤は、ラジカル発生速度が速く、また低温でもラジカルが発生するので、各種耐摩耗性物品を生産性よく製造できる。

【0034】(C)成分の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインモノメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アセトイン、ベンジル、ベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンなどの紫外線感応性カルボニル化合物;テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどの硫黄化合物;2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドなどのアシルフォスフィンオキサイド;カンファ

ーキノンなどの紫外線、あるいは可視光線感応性のラジカル重合開始剤を挙げることができる。

【0035】(C)成分の使用量は、(A)成分及び(B)成分の合計100重量部に対して、0.1〜10重量部が好ましい。この(C)成分の使用量を0.1重量部以上とすれば、被覆組成物の硬化性が良好となる。また、10重量部以下とすれば、被覆硬化膜の黄変が生じ難く、またコストの面からも好ましい。この(C)成分の使用量は、0.5〜5重量部がより好ましい。

【0036】本発明においては、以上説明した(A)成分〜(C)成分を、被覆材組成物の構成成分として用いるが、これら以外にも、例えば、被覆材組成物を塗布する際に、その液粘度を調整する目的で有機溶剤、及びこれらの混合物であるシンナーを使用してもよい。この場合、(A)成分〜(C)成分は、必ずしも有機溶剤に完全に溶解する必要はなく、ある程度の分散状態であってもよい。

【0037】また、被覆材組成物を塗布する際には、ハケ塗り、スプレー法、ディッピング法、スピン法、フロー法などが用いられるが、各々の方法に適した液粘度に適宜調整すればよい。

【0038】この有機溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、メトキシブタノール、メトキシプロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコール系溶剤;酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ジエチレングリコールなどのエステル系溶剤;アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤;トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤;ヘキサン、シクロヘキサン、ミネラルスピリットなどの炭化水素系溶剤;などが挙げられる。これらの溶剤は、1種を単独で用いてもよいが、通常、2種以上を混合して用いることが好ましい。

【0039】有機溶剤の使用量は、(A)成分〜(C)成分の合計100重量部に対して、0〜1000重量部が好ましく、10〜800重量部がより好ましい。

【0040】また本発明において、被覆材組成物には、以上説明した各成分以外にも、さらに必要に応じて、酸化防止剤、黄変防止剤、紫外線吸収剤、ブルーイング剤、顔料、レベリング剤、沈降防止剤、消泡剤、増粘剤、帯電防止剤、防曇剤など、各種の添加剤を使用してもよい。

【0041】本発明の傾斜組成被膜を有する被覆物品を製造する際には、例えば、熱可塑性プラスチック、木材、紙又は金属等の基材の表面に(A)成分、(B)成分、(C)成分、及び必要に応じて有機溶剤等からなる被覆材組成物を塗布し、この塗膜に加熱処理を施し、次いで活性エネルギー線の照射によりラジカル重合させ

て、耐摩耗性の傾斜組成硬化被膜層を形成する。

【0042】ここで、硬化被膜層中の(A)成分と(B)成分との組成比を基材面側と大気側との間で連続的又は層状に変化させるには、塗布後の加熱処理条件が重要である。この加熱処理方法としては、温熱風又は赤外線あるいはこれらの組み合わせによる熱源を用いるのが好ましく、基材表面温度が30℃～150℃となるように加熱することが好ましい。この加熱時間は通常は5秒間～1時間、好ましくは10秒～30分間であり、その雰囲気は空気、あるいは窒素、アルゴン等の不活性ガス中でもよい。その基材がプラスチック基材等の場合は、その変形を招かないように、基材表面温度がガラス転移温度を越えないように加熱すればよい。

【0043】この加熱処理を行うことで、塗付された被覆材組成物中の(A)成分と(B)成分との組成比が基材面側と大気側との間で連続的又は層状に変化した傾斜組成となる。具体的には、層の基材面側では(A)成分の割合が少なく、大気側では(A)成分の割合が多い組成になる。

【0044】加熱処理温度が高い程、又は加熱時間が長い程、耐摩耗性発現成分である(A)成分が大気側表面側に多く存在する傾斜組成となり、硬化被膜層自体の耐摩耗性が向上する。

【0045】ただし、耐摩耗性が向上する反面、耐熱性や耐候性、耐久性は低下するので、両者の特性を考慮すると、基材表面温度が50℃～130℃の範囲となる加熱処理条件を選ぶことが特に好ましく、さらに好ましいのは60℃～120℃の範囲である。

【0046】なお、この硬化被膜層の傾斜組成は、例えばX線光電子スペクトロメーターを用いてシリコン濃度[シリコンは(A)成分の構成元素]を測定することにより分析可能である。

【0047】この加熱処理は、同時に、塗布された塗料組成物中の有機溶剤の除去、基材への密着性の向上などの作用も奏し得る。

【0048】この硬化被膜層の膜厚は、1～500μmが好ましく、3～100μmがより好ましい。加熱処理後の活性エネルギー線の照射には、例えば、化学反応用ケミカルランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、フュージョンランプ、太陽光などの光源を用いることができる。これらの光源からの波長が200～600nmである活性エネルギー線を100～5000mJ/cm²となるように照射する。照射する雰囲気は、空気でもよいし、窒素、アルゴンなどの不活性ガス中でもよい。

【0049】本発明の傾斜組成被膜を適用できる基材は、特に限定されない。その具体例としては、メタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂などのプラ

スチック基材；各種無垢木材、合板、ラワン板などの木質基材；鉄板、ステンレス板、アルミニウム板、銅板などの金属基材；ガラス板、陶器、セラミックスなどの無機質基材；又は紙基材；などが挙げられる。

【0050】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に詳しく説明する。なお、例中の「部」は「重量部」を示す。

【0051】＜ハイブリッド層状高分子(A-1)の合成＞1Nの水酸化ナトリウム水溶液200mlに水3800mlを加えて希釈し、水酸化ナトリウム水溶液(x液)を調製した。これとは別に、メタノール1000mlに、(a-i)成分として3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン49.6部、及び(a-i)成分として塩化マグネシウム6水和物20.3部を加え、よく攪拌してy液を調製した。このy液を攪拌しながらx液を添加混合することによってpHを弱アルカリ性に調整し、ゲル状のハイブリッド層状高分子を合成した。このゲル化物を濾過、水洗、真空乾燥して、白色の粉末状ハイブリッド層状高分子(A-1)を得た。

【0052】＜ハイブリッド層状高分子(A-2)の合成＞1Nの水酸化ナトリウム水溶液200mlに水3800mlを加えて希釈し、水酸化ナトリウム水溶液(x液)を調製した。これとは別に、メタノール1000mlに、(a-i)成分として3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン33.0部、及び(a-i)成分として塩化ニッケル6水和物23.8部を加え、よく攪拌してy液を調製した。このy液を攪拌しながらx液を添加混合することによってpHを弱アルカリ性に調整し、ゲル状のハイブリッド層状高分子を合成した。このゲル化物を濾過、水洗、真空乾燥して、緑色の粉末状ハイブリッド層状高分子(A-2)を得た。

【0053】＜ハイブリッド層状高分子(A-3)の合成＞1Nの水酸化ナトリウム水溶液300mlに水3700mlを加えて希釈し、水酸化ナトリウム水溶液(x液)を調製した。これとは別に、メタノール1000mlに、(a-i)成分として3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン49.6部、及び(a-i)成分として塩化セリウム7水和物37.3部を加え、よく攪拌してy液を調製した。このy液を攪拌しながらx液を添加混合することによってpHを弱アルカリ性に調整し、ゲル状のハイブリッド層状高分子を合成した。このゲル化物を濾過、水洗、真空乾燥して、黄色の粉末状ハイブリッド層状高分子(A-3)を得た。

【0054】＜ハイブリッド層状高分子(A-4)の合成＞1Nの水酸化ナトリウム水溶液400mlに水3600mlを加えて希釈し、水酸化ナトリウム水溶液(x液)を調製した。これとは別に、メタノール1000mlに、(a-i)成分として3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン49.6部、及び(a-ii)

成分として塩化スズ水和物46.7部を加え、よく攪拌してy液を調製した。このy液を攪拌しながらx液を添加混合することによってpHを弱アルカリ性に調整し、ゲル状のハイブリッド層状高分子を合成した。このゲル化物を濾過、水洗、真空乾燥して、白色の粉末状ハイブリッド層状高分子(A-4)を得た。

【0055】<ハイブリッド層状高分子(A-5)の合成>1Nの水酸化ナトリウム水溶液300mlに水3700mlを加えて希釈し、水酸化ナトリウム水溶液(x液)を調製した。これとは別に、メタノール1500mlとアセトン500mlの混合溶媒に、(a-i)成分として3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン37.2部、(a-iii)成分としてデシルトリメトキシシラン12.4部、及び(a-ii)成分として塩化アルミニウム6水和物24.1部を加え、よく攪拌してy液を調製した。このy液を攪拌しながらx液を添加混合することによってpHを弱アルカリ性に調整し、ゲル状のハイブリッド層状高分子を合成した。このゲル化物を濾過、水洗、真空乾燥して、青色の粉末状ハイブリッド層状高分子(A-5)を得た。

【0056】[実施例1]

<1. 被覆材組成物の調製>(A)成分としてハイブリッド層状高分子(A-1)45部、(B)成分として、イソホロンジイソシアネート1モルと2-ヒドロキシプロピルアクリレート2.1モルからなるウレタンジアクリレート15部及び1,6-ヘキサジオールジアクリレート55部、(C)成分として1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン[商品名:イルガキュア184、チバガイギー社製]3部、及び、紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール[商品名:チヌビンP、チバガイギー社製]8部、希釈有機溶剤としてn-ブタノール130部及び2-メトキシプロパノール60部を攪拌混合し、被覆材組成物を得た。

【0057】<2. 架橋硬化被膜層の形成>この被覆材組成物を、基材のポリカーボネート樹脂板(PC、GE社製の商品名レキサンLS-2(色調クリア)を、射出成形により100mm×100mm×3mm(厚さ)の大きさに成形した板)に、ディップ法により塗布した。具体的には、被覆材組成物の液に基材を1分間浸漬した後、0.5cm/sec.の定速で引き上げた。この塗布板を、120℃の熱風乾燥機中に5分間放置して、基材表面温度を95℃とした後、高圧水銀灯(80W/cm、2kW)を3本用いて、照射距離20cmでコンベア速度2m/min.の条件で2500ml/cm²の紫外線エネルギーを照射した。

【0058】<3. 耐摩耗性物品の評価>この耐摩耗性ポリカーボネート樹脂板の被膜の膜厚は、約5μmであった。この耐摩耗性ポリカーボネート樹脂板について、次のような方法で、その性能(1)~(6)を評価し

た。

【0059】(1) 透明性

ASTM D-1033に準拠して曇価(ヘイズ)を測定した。

【0060】(2) 耐摩耗性(テーパー摩耗性)

ASTM D-1044に従って評価した。具体的には、テーパー摩耗輪としてCS-10Fを用いて、各々の輪に荷重500gをかけて500回転摩耗した後、摩耗部分の曇価(ヘイズ)を測定した。耐摩耗性は、摩耗後のヘイズから摩耗前のヘイズを引いた値で示した。

【0061】(3) 密着性

被覆被膜面にカミソリで縦、横それぞれ11本の基材に達する傷を1.5mm間隔で入れ100個のます目を作り、セロハンテープ(幅25mm、ニチバン製)をこの上に密着させて急激に剥した後、剥がれなかったます目を数えた。

【0062】(4) 耐熱水性

耐摩耗性ポリカーボネート樹脂板を、80℃の熱水に2時間浸漬し、室温で1時間放置後、外観変化と密着性を評価した。密着性の評価は、上記(3)の方法によって行った。

【0063】(5) 耐薬品性

耐摩耗性ポリカーボネート樹脂板に、アセトン、トルエン、5%NaOH水溶液、5%硫酸水溶液をスポット(径8~10mm)し、室温で24時間放置後の変化を目視観察した。

【0064】(6) 耐候性

耐摩耗性ポリカーボネート樹脂板を、カーボンアークウェザーメーター[スガ試験器製WEL-SUN、試験条件:ブラックパネル温度63℃、12分間照射降雨、48分間照射の繰り返しサイクル]にて2000時間曝露し、外観変化と密着性を評価した。

【0065】これら性能(1)~(6)の評価結果を表2に示す。

【0066】さらに、実施例1で得た耐摩耗性ポリカーボネート樹脂板の膜表面(空気界面側)近傍のシリコン(Si)濃度をXPS(X線光電子スペクトロメーター)にて分析を行った。その結果を表3に示す。表3に示すように、表面近傍のSi濃度が高くなっており、膜の表面(空気界面側)の(A)成分比率が多い傾斜組成硬化被膜層が得られていることが確認できた。

【0067】[実施例2~4]塗装後の加熱処理温度と基材表面温度を、それぞれ下記のように変化させたこと以外は、実施例1と同様にして耐摩耗性ポリカーボネート樹脂板を得、同様に評価した。

【0068】実施例2:塗装後の加熱処理温度100℃、基材表面温度86℃、

実施例3:塗装後の加熱処理温度80℃、基材表面温度71℃、

実施例4:塗装後の加熱処理温度60℃、基材表面温度

55℃。

【0069】[実施例5～6] (A)～(C)成分の量を表1に示すように変化させたこと以外は、実施例1と同様にして耐摩耗性ポリカーボネート樹脂板を得、同様に評価した。

【0070】[実施例7] 基材として、メタクリル樹脂板[PMMA、三菱レイヨン(株)製の商品名アクリペット(登録商標) VH001(色調クリアー)を、射出成形により100mm×100mm×3mm(厚さ)の大きさに成形した板]を用い、実施例1と同様にして被覆材組成物をディップ法により塗布した。この塗布板を、80℃の熱風乾燥機中に5分間放置した後、高圧水銀灯(80W/cm、2kW)を3本用いて、照射距離20cmでコンベア速度2m/min.の条件で700mJ/cm²の紫外線エネルギーを照射した。得られた耐摩耗性メタクリル樹脂板を、実施例1と同様に評価した。

【0071】[実施例8] 希釈有機溶剤としてn-ブタノール200部及び2-メトキシプロパノール100部を用いたこと以外は実施例1と同様にして被覆材組成物を得た。これをスプレー法により、基材のベニア塗装化粧板[100mm×100mm×1mm(厚さ)]に塗布し、60℃の熱風乾燥機中に15分間放置した後、高圧水銀灯(80W/cm、2kW)を用いて、照射距離20cmでコンベア速度2m/min.の条件で700mJ/cm²の紫外線エネルギーを照射した。得られた耐摩耗性化粧板を、実施例1と同様に評価した。ただし、評価項目の内、透明性、耐摩耗性(テーバー)に関してはヘイズの測定が不可能なので、目視検査した。

【0072】[実施例9] 実施例1の架橋硬化被膜層の形成の条件において、塗布板を40℃の熱風乾燥機中に3分間放置して、基材表面温度を34℃としたこと以外は実施例1と同様にして、耐摩耗性ポリカーボネート樹脂板を得、同様に評価した。さらに実施例1と同様にして、シリコン(Si)濃度分析も行った。

【0073】[比較例1] 塗料組成物の塗布後の加熱処理を行わず、室温(25℃)で15分間保持した後、紫外線照射を行って硬化させたこと以外は、実施例1と同様に耐摩耗性ポリカーボネート樹脂板を得、同様に評価した。

【0074】さらに、この耐摩耗性ポリカーボネート樹脂板の膜表面近傍のシリコン濃度を実施例1と同様に分

析した結果を表3に示す。表3に示すように、加熱処理を行わない本比較例では傾斜組成は認められなかった。

【0075】[比較例2～3] (A)～(C)成分の量を表1に示すように変化させたこと以外は、実施例1と同様にして耐摩耗性ポリカーボネート樹脂板を得、同様に評価した。

【0076】[比較例4] 実施例1で用いたポリカーボネート樹脂板基材のみについて、実施例1と同様に評価した。

【0077】[比較例5] 実施例7で用いたメタクリル樹脂板基材のみについて、実施例7と同様に評価した。

【0078】[比較例6] 実施例8で用いたベニア塗装化粧板基材のみについて、実施例8と同様に評価した。

【0079】以上の各実施例及び比較例の組成、膜厚等を下記表1に、評価結果を下記表2及び表3にまとめて示す。

【0080】

【表1】

表1

	各成分割合(部)			基材	塗布後 加熱
	(A)	(B)	(C)		
実施例1	45	55	3	PC	120℃ 5min.
実施例2	45	55	3	PC	100℃ 5min.
実施例3	45	55	3	PC	80℃ 5min.
実施例4	45	55	3	PC	60℃ 5min.
実施例5	60	40	3	PC	120℃ 5min.
実施例6	30	70	3	PC	120℃ 5min.
実施例7	45	55	3	PMMA	80℃ 5min.
実施例8	45	55	3	木材	60℃ 15min.
実施例9	45	55	3	PC	40℃ 3min.
比較例1	45	55	3	PC	25℃ 15min.
比較例2	100	-	3	PC	120℃ 5min.
比較例3	-	100	3	PC	120℃ 5min.
比較例4	-	-	-	PC	-
比較例5	-	-	-	PMMA	-
比較例6	-	-	-	木材	-

【0081】

【表2】

17
表2

18

	透明性 (Δ 1%)	耐摩耗性 (μ -m ⁻¹)	密着性	耐熱水性 外観・密	耐薬品性				耐候性 外観・密着
					70℃ 100	100℃ 100	NaOH 100	硫酸 100	
実施例1	0.5	11.9	100	変化無し 100	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し 100
実施例2	0.5	14.5	100	変化無し 100	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し 100
実施例3	0.4	18.2	100	変化無し 100	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し 100
実施例4	0.5	19.8	100	変化無し 100	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し 100
実施例5	0.6	10.9	100	変化無し 100	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し 100
実施例6	0.5	16.7	100	変化無し 100	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し 100
実施例7	0.3	15.2	100	変化無し 100	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し 100
実施例8	透明な被膜	かすかに 摩耗痕	100	変化無し 100	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し 100
実施例9	0.5	24.3	100	変化無し 100	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し 100
比較例1	0.6	38.9	100	変化無し 100	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し 100
比較例2	0.6	8.9	50	部分剥離 0	変化無し	変化無し	白化	白化	白化、クワク 0
比較例3	0.4	40.5	100	変化無し 100	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し 100
比較例4	0.5	65.5	-	-	溶解 白化	溶解 白化	白化 クワク	白化 クワク	黄変、クワク -
比較例5	0.3	52.6	-	-	白化	溶解	白化	白化 クワク	-
比較例6	-	62.8	-	-	溶解	溶解	溶解	溶解	黄変、クワク -

【0082】

【表3】
表3

測定深さ (μ m) (膜表面からの深さ)	S I 濃度 (%)		
	実施例1	実施例9	比較例1
0	9.42	7.59	5.66
0.2	8.02	6.12	4.03
0.4	7.58	5.81	4.40
0.6	7.86	6.03	4.49
0.8	7.87	6.02	4.47

【0083】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の被覆物品*

*は、基材の表面上に傾斜組成硬化被膜層が形成されているので、従来なし得なかった高度な耐摩耗性を有し、耐擦傷性、耐熱性、耐薬品性、耐久性、耐候性及び基材との密着性に優れている。

【0084】また、本発明の製造方法は、傾斜組成硬化被膜層を容易に形成でき、無機部と有機部との比率を容易に制御でき、上述の各特性に優れた耐摩耗性被覆物品が容易に得られる方法である。

30 【0085】このような効果を有する故に、本発明は、各種の基材、例えばプラスチック、金属、木材、紙などの基材の表面特性を向上させるコーティング技術として極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C 08 F 283/12
C 09 D 4/00

識別記号

F I
C 08 F 283/12
C 09 D 4/00

(72)発明者 福島 洋
愛知県名古屋市中区砂田橋四丁目1番60号
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
(72)発明者 田村 操
愛知県名古屋市中区砂田橋四丁目1番60号
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
(72)発明者 矢野 一久
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 岡本 一夫
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 福嶋 喜章
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 谷 昌明
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 鬼頭 修
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72)発明者 永井 隆之
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72)発明者 水谷 克彌
愛知県名古屋市中村区名駅 4 - 7 - 23 豊
田ビル 豊田通商株式会社内